

(19)



Europäische Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 894 809 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

97 DE 501

(43) Veröffentlichungstag:
03.02.1999 Patentblatt 1999/05

(51) Int. Cl.⁶: C08F 2/24

(21) Anmeldenummer: 98113559.3

(22) Anmeldetag: 21.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 31.07.1997 DE 19733077

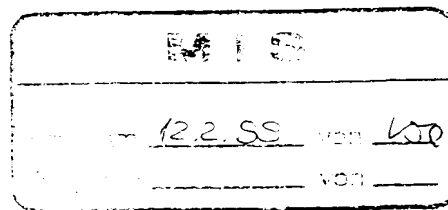
(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: Cabrera, Ivan, Dr.
63303 Dreieich (DE)

(54) **Neue Kolloiddispersions-Mischungen als Schutzkolloid für die wässrige Emulsionspolymerisation, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue Kolloiddispersionsmischungen aus einem wasserlöslichen Monomer und einem nicht-wasserlöslichen Comonomer, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schutzkolloid für die Emulsionspolymerisation.

EP 0 894 809 A2



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Kolloiddispersions-Mischungen aus einem wasserlöslichen Monomer und einem nicht-wasserlöslichen Comonomer, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schutzkolloid für die Emulsionspolymerisation in Wasser.

[0002] Schutzkolloide sind normalerweise wasserlösliche Polymerverbindungen, die man für die Durchführung einer Emulsionspolymerisation und anschließend zur Stabilisierung der feindispersierten Polymerteilchen einsetzt.

[0003] Typische Schutzkolloide sind z.B. Polyvinylalkohole oder Cellulosederivate, Schutzkolloide werden aufgrund ihrer Struktur bei der Emulsionspolymerisation z.T. mit in das entstehende Polymer eingebaut. Man spricht dabei von einer Pfropfpolymerisation. Dadurch sind die sogenannten Schutzkolloidstabilisierten Dispersionen häufig deutlich stabiler gegenüber mechanischen Belastungen als bei sogenannten emulgatorstabilisierten Dispersionen.

[0004] Normalerweise verwendet man in wäßrigen Polymerdispersionen als Schutzkolloide sehr hydrophile Polymere wie Poly(vinyl alkohol), Poly(ethylen oxid) oder Poly(vinyl pyrrolidon) (Gosh, S.; Krishnamuti, N. Paint & Ink International, Jan-Feb. 1996, 19). Andere synthetische Copolymere, die als Schutzkolloid auch verwendet worden sind, sind Poly(alkyl-Oxazoline) US-A-5,124,394 und Poly(N-vinylformamide) US-A-5,470,903. Wegen der starken Hydrophilie dieser Materialien sind Filme aus diesen Polymerdispersionen jedoch sehr wasserempfindlich. Diese Wasserempfindlichkeit schränkt die Einsatzgebiete von solchen Materialien stark ein. So können derartige Materialien nicht für Außenanwendungen verwendet werden, weil das Polymer durch den Witterungseinfluß sehr schnell abgebaut wird.

[0005] Ein großes Problem für praktische Anwendungen ist es deshalb, die richtige Balance in der Hydrophilie der Schutzkolloide zu erreichen, so daß einerseits die Emulsionspolymerisation gut durchführbar ist und andererseits die damit hergestellten Polymere die nötige Wasserbeständigkeit besitzen.

[0006] Schutzkolloide werden auch benutzt, um ganz bestimmte rheologische Eigenschaften von Dispersionen zu erreichen, z.B. eine bestimmte Fließgrenze. Diese rheologischen Eigenschaften sind sehr wichtig, wenn z.B. solche Copolymerdispersionen als Komponenten für Kunstharzputze verwendet werden.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, neue Schutzkolloide bereitzustellen, die die Herstellung von mechanisch stabilen Copolymerdispersionen mit besonderen rheologischen Eigenschaften erlauben.

[0008] Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Kolloiddispersionsmischung, erhalten durch Copolymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit einem nicht wasserlöslichen Comonomer in Gegenwart eines micellenbildenden Emulgators.

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, daß in Anwesenheit eines Emulgators, der Micellen bildet, die Copolymerisation von einem wasserlöslichen Monomer mit einem nicht wasserlöslichen Comonomer zu Kolloiddispersionsmischungen des Copolymers führt. Diese Kolloiddispersionsmischungen eignen sich sehr gut als Schutzkolloide für die Herstellung von z.B. Copolymerdispersionen aus Vinylacetat.

[0010] Emulgatoren stabilisieren die feindispersen Polymerteilchen, welche durch die Emulsionspolymerisation erzeugt werden. Bei den Emulgatoren handelt es sich üblicherweise um oberflächenaktive Stoffe bzw. Tenside. Tenside verfügen über einen charakteristischen Aufbau und weisen mindestens eine hydrophile und eine hydrophobe funktionelle Gruppe auf. Durch diesen Aufbau können sich Tenside an der Grenzfläche zwischen Polymer- und Wasserphase anreichern und durch sterische bzw. elektrostatische Effekte ein Verschmelzen der feindispersierten Polymerteilchen verhindern. Ist der hydrophile Teil elektrisch ungeladen, spricht man von einem nichtionischen Emulgator, besitzt er negative Ladung, so nennt man ihn einen anionischen Emulgator, und sind positive Ladungen vorhanden, hat man es mit einem kationischen Emulgator zu tun. Gibt man Tenside in Wasser, bilden sich bei Überschreitung einer bestimmten Konzentration Kugelmicellen aus. Diese Eigenschaft von Tensiden hat eine große Bedeutung für die Durchführung der Emulsionspolymerisation. Diese sogenannte kritische Micellenkonzentration (KMK) ist stoffspezifisch für jedes Tensid. Erhöht man die Konzentration in Wasser deutlich oberhalb der KMK, ändert sich das Aggregationsverhalten der Tenside und es werden z.B. gestreckte Micellen (Stabmicellen) gebildet. Als Emulgatoren für die hier beschriebene Erfindung eignen sich sowohl nichtionische wie auch ionische Emulgatoren. Beispiele hierfür sind Alkylarylpolyglykolether und Alkylpolyglykolether mit jeweils 3 bis 50 mol Ethylenoxid-Einheiten, Blockcopolymere des Ethylenoxids mit Propylenoxid, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkyl- und Arylethersulfate und -phosphate mit jeweils vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoff-Atomen im lipophilen und bis zu 50 Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten im hydrophilen Teil sowie Mono- oder Diester der Sulfobbernsteinsäure oder Alkylphenole mit jeweils vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

[0011] Vorzugsweise werden nichtionische Emulgatoren und Mischungen von ionischen mit nichtionischen Emulgatoren eingesetzt.

[0012] Als wasserlösliche Monomere werden vorzugsweise N-Methyl-N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylformamid, als nichtwasserlösliche Comonomere unsubstituierte oder alpha-substituierte Ester der Acrylsäure eingesetzt. Bevorzugt sind die Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere die C₄ bis C₈ Alkylester, wie Butyl oder Ethylhexylester. Es können auch Gemische der Acrylester eingesetzt werden oder andere Monomere, wie z.B. Ester der Maleinsäure, bevorzugt Dioctylmaleinat.

[0013] Die Copolymerisation wird als radikalische Polymerisation bei Temperaturen von 15 bis 100°C, insbesondere 60 bis 90°C durchgeführt, als Radikalinitiator können sowohl wasserunlösliche Verbindungen wie 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril oder 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) oder wasserlösliche wie 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid eingesetzt werden.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kolloiddispersionsmischung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein wasserlösliches Monomer mit einem nichtwasserlöslichen Comonomer in Gegenwart eines micellenbildenden Emulgators radikalisch polymerisiert wird.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Kolloiddispersionsmischung als Schutzkolloid für die Emulsionspolymerisation.

[0016] Als Monomere zum Einsatz in der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von homo- oder copolymeren Polyvinylestern kommen Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylester von gesättigten, verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 10 Kohlenstoffatomen im Säurerest, Vinylester von länger-kettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren, wie beispielsweise Vinylaurat, Vinylstearat sowie Vinylester der Benzoesäure und substituierter Derivate der Benzoesäure wie Vinyl-p-tert.-butylbenzoat in Frage. Unter diesen ist jedoch Vinylacetat besonders bevorzugt. Die genannten Vinylester können im Polyvinylester auch nebeneinander vorliegen. Der Anteil dieser Vinylester im Polymerisat beträgt mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%.

[0017] Weitere ethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den Vinylestern copolymerisiert werden können, sind α,β -ungesättigte Säuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, sowie deren Ester mit primären und sekundären gesättigten einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, cycloaliphatischen Alkoholen sowie länger-kettigen Fettalkoholen. Weiterhin können α,β -ungesättigte Dicarbonsäuren, beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder Citraconsäure, sowie deren Mono- oder Diester mit gesättigten einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen mitverwertet werden. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-%.

[0018] Geeignete Comonomere sind weiterhin ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Ethylen oder α -Olefine mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Propylen, Butylen, ferner Styrol, Vinyltoluol, Vinylxylo sowie halogenierte ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%.

[0019] Weiterhin können mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Diallylphthalat, Diallylmaleinat, Triallylcyanurat, Tetraallyloxyethan, Divinylbenzol, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Divinyladipat, Allyl(meth)acrylat, Vinylcrotonat, Methylenbisacrylamid, Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat im Polymerisat enthalten sein. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%.

[0020] Besonders geeignet sind stickstoffhaltige Comonomere mit N-funktionellen Gruppen, darunter insbesondere (Meth)acrylamid, Allylcarbamat, Acrylnitril, N-methylol(meth)acrylamid, N-Methylolallylcarbamat sowie die N-Methylol-ester, N-Methylolalkylether oder Mannichbasen des N-Methylol(meth)acrylamids oder N-Methylolallylcarbamats, Acrylamidoglykolsäure, Acrylamidomethoryessigsäuremethylester, N-(2,2-Dimethoxy-1-hydroxyethyl)acrylamid, N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Butyl(meth)acrylamid, N-Cyclohexyl(meth)acrylamid, N-Dodecyl(meth)acrylamid, N-Benzyl(meth)acrylamid, p-Hydroxyphenyl(meth)acrylamid, N-(3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)methacrylamid, Ethylimidazolidonmethacrylat, N-Vinylformamid, N-Vinyl-2-pyrrolidon. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%.

[0021] Weiterhin besonders geeignete Comonomere sind hydroxyfunktionelle Monomere wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat sowie deren Addukte mit Ethylenoxid oder Propylenoxid. Der Anteil dieser Comonomeren an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%.

[0022] Auch geeignet sind ferner Comonomere aus der Gruppe Diacetonacrylamid, Allylacetoacetat, Vinylacetoacetat sowie Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat. Der Anteil dieser Comonomere an der Gesamtmonomerenmenge beträgt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%.

[0023] Das erfindungsgemäße Schutzkolloid erlaubt die Herstellung von mechanisch stabilen Copolymerdispersionen mit hohen Viskositäten im unteren Scherbereich ($D = 0,05 - 1 \text{ s}^{-1}$) und einem ausgeprägten Fließpunkt (Fließgrenze). Die Fließgrenze ist die Schubspannung, unterhalb der sich eine Substanz wie ein Festkörper verhält. Dies bedeutet, daß die Einwirkung einer Schubspannung, die kleiner als die Fließgrenze ist, zu keiner permanenten Deformation oder nur zu einer vernachlässigbar kleinen Kriechbewegung führt. Die Fließgrenze ist eine wichtige Eigenschaft vieler disperser Systeme, wie z.B. Beschichtungen, Lebensmittel und pharmazeutische Produkte. Die Fließgrenze bestimmt, ob z.B. ein Lack eine glatte Oberfläche bildet, ob Zahnpasta von der Bürste tropft oder ob sich ein Material pumpen läßt und vieles mehr. Diese Eigenschaften einer Dispersion können auf verschiedenen Wegen erzielt werden, z.B. kann die sogenannte Fließgrenze durch Erhöhung der Konzentration des Schutzkolloids oder durch Variation des

Acrylester-Comonomers erhöht werden. Der Anteil des Schutzkolloids kann innerhalb eines weiten Bereiches liegen. So kann der Anteil des Schutzkolloids von 0,05 bis 10 Gew.-% betragen, der bevorzugte Anteil liegt zwischen 0,5 und 5 Gew.-%.

[0024] Die nachstehend beschriebenen Beispiele illustrieren die Erfindung, sollen aber keine Einschränkung bewirken. Prozentangaben sind immer Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Herstellung eines Schutzkolloids aus N-Vinylpyrrolidon und 2-Ethylhexylacrylat

[0025] 1,6 g Natriumcarbonat und 23 g Emulsogen EPN 287 (Fettalkoholpolyglykolether, Clariant) werden in 497 g E-Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 80°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird eine Mischung von 300 g Vinylpyrrolidon und 100 g 2-Ethylhexylacrylat über 180 Minuten dosiert. Parallel dazu dosiert man eine Lösung von 2 g Azo-bis-isobutyronitril in N-Vinyl-2-pyrrolidon. Nach Beendigung der Monomerdosierung wird die Reaktionsmischung 90 Minuten bei 80°C nachgeheizt, abgekühlt und bei unter 30°C über 180 µm-Filter abgelassen.

[0026] Einige Eigenschaften der Kolloiddispersionsmischung sind:

Feststoffgehalt	30,3%
-----------------	-------

K-Wert	66
--------	----

Partikelgrößenverteilung aus Mastersizer-Messung

Volumen(Massen)-anteile:	dv(10%) 0.127 µm
--------------------------	------------------

	dv(50%) 0.418 µm
--	------------------

	dv(90%) 1.623 µm
--	------------------

N-Vinyl-2-pyrrolidon	600 ppm
----------------------	---------

2-Ethylhexylacrylat	< 25 ppm
---------------------	----------

Beispiel 2

Herstellung eines Schutzkolloids aus N-Vinylformamid und Dioctylmaleinat

[0027] 1,6 g Natriumcarbonat und 16 g Arkopal N 308 (Nonylphenolpolyglykolether mit 30 EO, Clariant) werden in 500 g E-Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 80°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird eine Mischung von 340,6 g N-Vinylformamid und 59,4 g Dioctylmaleinat über 180 Minuten dosiert. Parallel dazu dosiert man eine Lösung von 2 g Azo-bis-isobutyronitril in N-Vinylformamid. Nach Beendigung der Monomerdosierung wird die Reaktionsmischung 90 Minuten bei 80°C nachgeheizt, abgekühlt und bei unter 30°C über 180 µm-Filter abgelassen.

[0028] Einige Eigenschaften der Kolloiddispersionsmischung sind:

Feststoffgehalt 34%

K-Wert 73,8

Partikelgrößenverteilung aus Mastersizer-Messung

Volumen(Massen)-anteile: dv(10%) 0,322 µm

dv(50%) 0,715 µm

dv(90%) 1,321 µm

N-Vinylformamid < 0,1 %

Diocetylmaleinat 1,4 %

Beispiel 3

Herstellung einer Vina/VeoVa 10 Copolymerdispersion mit einem erfindungsgemäßen Schutzkolloid

[0029] 52,1 g der Kolloiddispersionsmischung von Beispiel 1, 40 g Arkopal N 308 (Nonylphenolpolyglykolether mit 30 EO, Clariant) und 3,3 g Natriumacetat werden in 788 g E-Wasser gelöst. Die Lösung wird langsam erhitzt. Währenddessen werden 10% einer Mischung von 720 g Vinylacetat (Vina) und 80 g Vinylversäureester (VeoVa 10) zugegeben. Bei ca. 60°C werden 0,58 g Ammoniumpersulfat (APS) gelöst in 16 g E-Wasser zugegeben und bis auf 80°C aufgeheizt. Nach Anspringen der Polymerisation wird mit dem Dosieren von Monomischung und Initiator (1,6 g APS in 32 g Wasser) über 180 Minuten bei 80°C begonnen. 1 Stunde wird bei 80°C nachgeheizt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über 180 µm-Filter abgelassen.

[0030] Einige Eigenschaften der Dispersion

Feststoffgehalt 49,0%

Siebrückstand (über 40 µm) 0,03%

Teilchengröße: Argon-Aerosol [nm] (dw/dn) 334; 1,54

Brookfield-Viskosität (Spindel 5/20 UPM) 12 Pa.s

WP/FR 11/13°C

Fließgrenze 16 Pa

Beispiel 4

Herstellung einer Vina/Ethylen Copolymerdispersion mit einem erfindungsgemäßen Schutzkolloid

[0031] 845 g der Kolloiddispersionsmischung von Beispiel 1, 581 g Arkopal N 308 (Nonylphenolpolyglykolether mit 30 EO, Clariant), 47 g Natriumacetat, 61 g Natriumethansulfonat (30%) und 33,6 g Kaliumpersulfat werden in 10.880 g E-Wasser gelöst. Die Lösung wird im Reaktor unter Rühren dreimal mit Stickstoff überlagert. Bei 25°C werden 685 g Vinylacetat (Vina) zugegeben und der Ethylenruck auf 25 bar eingestellt. Die Lösung wird langsam erhitzt. Bei 67°C wird mit der Dosierung von 10.739 g Vinylacetat in 340 Minuten und der Redoxkomponenten (19,2 g Na₂S₂O₅ in 360 g Wasser) über 370 Minuten begonnen. Nach Ende der Dosierung werden 11,2 g Natriumpersulfat in 480 g E-Wasser zugegeben und die Reaktionslösung wird 2 Stunden bei 85°C nachgeheizt. Anschließend wird auf Raumtemperatur

abgekühlt und über 180 µm-Filter abgelassen.

[0032] Einige Eigenschaften der Dispersion

5	Feststoffgehalt	51,2%
	Siebrückstand (über 40 µm)	0,03%
	Teilchengröße: Argon-Aerosol [nm]	331
10	Brookfield-Viskosität (Spindel 5/20 UPM)	6,8 Pa.s
	Fließpunkt	5,8 Pa

Patentansprüche

1. Kolloiddispersionsmischung erhalten durch Copolymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit einem nicht-wasserlöslichen Comonomer in Gegenwart eines micellenbildenden Emulgators.
2. Kolloiddispersionsmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Monomer N-Methyl-N-Vinylacetamid, N-Vinyl-2-pyrrolidon oder N-Vinylformamid eingesetzt wird.
3. Kolloiddispersionsmischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-wasserlösliches Comonomer ein unsubstituierter oder alpha-substituierter Ester der Acrylsäure oder ein Ester der Maleinsäure eingesetzt wird.
4. Kolloiddispersionsmischung gemäß Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Monomer N-Vinyl-2-pyrrolidon und als nicht-wasserlösliches Monomer ein Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt wird.
5. Kolloiddispersionsmischung gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-wasserlösliches Monomer Butyl- oder Ethylhexylacrylsäureester oder Dioctylmaleinat eingesetzt wird.
6. Kolloiddispersionsmischung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren nichtionische Emulgatoren oder Mischungen aus ionischen mit nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden.
7. Kolloiddispersionsmischung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren Alkylarylpolglykolether oder Alkylpolyglykolether mit jeweils 3 bis 50 mol Ethylenoxid-Einheiten, Blockcopolymere des Ethylenoxids mit Propylenoxid, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkyl- und Aryl-ethersulfate und -phosphate mit jeweils vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoff-Atomen im lipophilen und bis zu 50 Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten im hydrophilen Teil sowie Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure oder Alkylphenole mit jeweils vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest eingesetzt werden.
8. Kolloiddispersionsmischung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation als radikalische Polymerisation durchgeführt wird.
9. Kolloiddispersionsmischung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation bei 60 bis 90°C durchgeführt wird.
10. Verfahren zur Herstellung einer Kolloiddispersionsmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein wasserlösliches Monomer mit einem nichtwasserlöslichen Comonomer in Gegenwart eines micellenbildenden Emulgators radikalisch polymerisiert wird.
11. Verwendung einer Kolloiddispersionsmischung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 als Schutzkolloid für die Emulsionspolymerisation.

12. Verwendung einer Kolloiddispersionsmischung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 als Schutzkolloid für die Copolymerisation von Vinylacetat.
13. Verwendung gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Schutzkolloids 0,1 bis 5 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge) beträgt.
14. Kolloiddispersionsmischung enthaltend ein Copolymer aus N-Vinyl-2-pyrrolidon und 2-Ethylhexylacrylat oder ein Copolymer aus N-Vinylformamid und Dioctylmaleinat.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

